

R3

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-143239

(43)Date of publication of application : 18.05.1992

(51)Int.Cl.

C22C 19/07

H01F 1/14

H01F 1/153

(21)Application number : 02-266984

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 04.10.1990

(72)Inventor : YOSHIZAWA KATSUTO
BIZEN YOSHIO
YAMAUCHI KIYOTAKA
SUWABE SHIGEKAZU
NISHIYAMA SHUNICHI

(54) SUPERFINE CRYSTALLINE MAGNETIC ALLOY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the high frequency soft magnetic properties, corrosion resistance, heat resistance or the like of a superfine crystalline magnetic alloy by forming its alloy compsn. into a prescribed one contg. elements selected from Ti, Zr, Hf, V or the like as well as Co and B and forming the structure into a one contg. half or above of crystals with prescribed grain size.

CONSTITUTION: This superfine crystalline magnetic alloy is formed by a compsn. shown by $\text{Co}_{100-x-y}\text{M}_x\text{B}_y$ (atomic %) [where M denotes elements selected from Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W and Mn as well as (x) satisfies 2 to 15, (y) satisfies 10 to 25 and (x)+(y) satisfies 12 to 35]. Then, the half or above of the structure is constituted of crystals with $\leq 500\text{\AA}$ grain size. The above alloy has high magnetic permeability and low core loss and excellent in corrosion resistance, heat resistance and secular stability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Best Available Copy

⑫ 公開特許公報(A)

平4-143239

⑬ Int. Cl.⁵

C 22 C 19/07

識別記号

C

庁内整理番号

8928-4K

7371-5E

7371-5E

H 01 F 1/14

⑭ 公開 平成4年(1992)5月18日

Z

C※

審査請求 未請求 請求項の数 14 (全9頁)

⑮ 発明の名称 超微結晶磁性合金およびその製法

⑯ 特 願 平2-266984

⑰ 出 願 平2(1990)10月4日

⑱ 発 明 者 吉 沢 克 仁 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料
研究所内

⑲ 発 明 者 備 前 嘉 雄 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料
研究所内

⑳ 発 明 者 山 内 清 隆 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料
研究所内

㉑ 発 明 者 諏 訪 部 繁 和 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料
研究所内

㉒ 出 願 人 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

超微結晶磁性合金およびその製法

2. 特許請求の範囲

(1) 組成式:

$Co_{100-x-y-z}M_xB_y$ (原子%) で表され、ここでMはTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $2 \leq x \leq 15, 1.0 < y \leq 2.5, 1.2 < x+y \leq 3.5$ の関係の組成を有する合金であって、かつ組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなることを特徴とする超微結晶磁性合金。

(2) 組成式:

$Co_{100-x-y-z}Fe_xM_yB_z$ (原子%) で表され、ここでMはTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $b \leq 3.0, 2 \leq x \leq 15, 1.0 < y \leq 2.5, 1.2 < x+y \leq 3.5$ の関係の組成を有する合金であって、かつ組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなることを特徴とする超

微結晶磁性合金。

(3) 組成式:

$Co_{100-x-y-z}M_xB_yX_z$ (原子%) で表され、ここでMはTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素、XはSi, Ge, P, Ga, Al, Nからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $2 \leq x \leq 15, 1.0 < y \leq 2.5, 0 < z \leq 1.0, 1.2 < x+y+z \leq 3.5$ の関係の組成を有する合金であって、かつ組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなることを特徴とする超微結晶磁性合金。

(4) 組成式:

$Co_{100-x-y-z}M_xB_yT_z$ (原子%) で表され、ここでMはTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素、XはSi, Ge, P, Ga, Al, Nからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、TはCu, Ag, Au, 白金族元素, Ni, Sn, Be, Mg, Ca, Sr, Baからなる群から選ばれた少なくとも1種

の元素であり、 $2 \leq x \leq 15$, $10 < y \leq 25$, $0 < a \leq 10$, $12 < x + y + z + a \leq 35$ の関係の組成を有する合金であって、かつ組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなることを特徴とする超微結晶磁性合金。

(5) 組成式:

$\text{Co}_{100-x-y-z-a}\text{Fe}_x\text{M}_y\text{B}_z\text{X}_a$ (原子%) で表され、ここでMはTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素、XはSi, Ge, P, Ga, Al, Nからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq b \leq 30$, $2 \leq x \leq 15$, $10 < y \leq 25$, $0 < z \leq 10$, $12 < x + y + z \leq 35$ の関係の組成を有する合金であって、かつ組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなることを特徴とする超微結晶磁性合金。

(6) 組成式:

$\text{Co}_{100-x-y-z-a}\text{Fe}_x\text{M}_y\text{B}_z\text{T}_a$ (原子%) で表され、ここでMはTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mnから選ばれる少なくとも1種

$+z+a \leq 35$ の関係の組成を有する合金であって、かつ組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなることを特徴とする超微結晶磁性合金。

(8) 組成式:

$\text{Co}_{100-x-y-z-a}\text{Fe}_x\text{M}_y\text{B}_z\text{X}_a\text{T}_a$ (原子%) で表され、ここでMはTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素、XはSi, Ge, P, Ga, Al, Nからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、TはCu, Ag, Au, 白金族元素, Ni, Sn, Be, Mg, Ca, Sr, Baからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq b \leq 30$, $2 \leq x \leq 15$, $10 < y \leq 25$, $0 < z \leq 10$, $0 < a \leq 10$, $12 < x + y + z + a \leq 35$ の関係の組成を有する合金であって、かつ組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなることを特徴とする超微結晶磁性。

(9) 組織の残部が非晶質であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の超微結晶磁

の元素、XはSi, Ge, P, Ga, Al, Nからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、TはCu, Ag, Au, 白金族元素, Ni, Sn, Be, Mg, Ca, Sr, Baからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq b \leq 30$, $2 \leq x \leq 15$, $10 < y \leq 25$, $0 < a \leq 10$, $12 < x + y + z + a \leq 35$ の関係の組成を有する合金であって、かつ組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなることを特徴とする超微結晶磁性合金。

(7) 組成式:

$\text{Co}_{100-x-y-z-a}\text{M}_y\text{B}_z\text{X}_a\text{T}_a$ (原子%) で表され、ここでMはTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素、XはSi, Ge, P, Ga, Al, Nからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、TはCu, Ag, Au, 白金族元素, Ni, Sn, Be, Mg, Ca, Sr, Baからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $2 \leq x \leq 15$, $10 < y \leq 25$, $0 < z \leq 10$, $0 < a \leq 10$, $12 < x + y$

性合金。

(10) 実質的に結晶相だけからなることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の超微結晶磁性合金。

(11) 粒径200Å以下の結晶粒からなることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の超微結晶磁性合金。

(12) 請求項1乃至8のいずれかに記載の合金組成を有する非晶質合金を製造する工程、およびこの非晶質合金を組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなる組織とする結晶化熱処理を行う工程とからなることを特徴とする超微結晶磁性合金の製造方法。

(13) 非晶質合金を製造する工程が単ロール法、回転被中筋系法、アトマイズ法等の液体急冷法であることを特徴とする請求項12に記載の超微結晶磁性合金の製造方法。

(14) 熱処理を磁場中で行うことを特徴とする請求項12または13に記載の超微結晶磁性合金の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、優れた磁気特性を有し、磁気特性の安定性に優れた組織の大半が超微細な結晶粒からなる磁心部品、特にトランス、チョークコイル等に好適な超微結晶軟磁性合金に関する。

〔従来の技術〕

従来、チョークコイルを始めとする磁性部品に用いられる磁心材料としては過電流損が小さく周波数特性が比較的良好なフェライトや金属系の珪素鋼やアモルファス合金等が主に用いられていた。

しかし、フェライトは飽和磁束密度が低く、透磁率の周波数特性が高周波領域までフラットなものでは透磁率が低く、低周波領域で透磁率が高い材質は、比較的低い周波数から透磁率が低下する問題がある。また、Fe-Si-B系アモルファス合金や珪素鋼等のFe系の金属磁心材料は耐食性が劣る問題や高周波磁気特性が十分でない問題がある。

Co基アモルファス合金の場合は経時変化が大

金が超微細な結晶粒組織となり、前記課題を解決しうることを見だし本発明に相到した。

すなわち、本発明の超微結晶磁性合金は、組成式：

$\text{Co}_{100-x-y}, \text{M}_x\text{B}_y$ (原子%) で表され、ここでMはTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq b \leq 30, 2 \leq x \leq 15, 10 < y \leq 25, 12 < x + y \leq 35$ の関係の組成を有する合金であって、かつ組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶からなることを特徴とする。

本発明において、Bは必須の元素であり、結晶粒の微細化および磁歪や結晶磁気異方性の調整に効果がある。

Mは必須の元素でありTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素である。

MはBとの複合添加により、結晶粒を微細化する効果を有する。

M量x、B量yおよびMとBの総和 $x + y$ をそ

きく信頼性が低い問題がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

したがって、今日これらの問題点を解決すべく種々検討が行われ、多くの合金が提案されている。

例えば、特開昭64-73041号には、高飽和磁束密度で高透磁率を有するCo-Fe-B系合金が提案されている。

しかし本発明者等の検討によると、この合金は耐熱性、磁気特性の経時安定性に問題があることが判明した。

そこで本発明は、チョークコイル等の磁性部品として要求される高透磁率、低損失の磁気特性を有し、かつこの特性が経時安定性に優れ、更に耐熱性、耐食性に優れた磁性合金の提供を課題とする。

〔問題を解決するための手段〕

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者等はCo-Fe-B系の結晶質合金において、特開昭64-73041号よりもB量を多く含有させ、かつNb, Ta, Zr, Hf等の遷移金属を含む合

れぞれ $2 \leq x \leq 15, 10 < y \leq 25, 12 < x + y \leq 35$ に限定したのは下限をはずれると軟磁気特性が劣化したり耐熱性が悪くなり、上限をはずれると飽和磁束密度の低下や軟磁気特性の劣化が起こるためである。特に好ましい範囲は、 $5 \leq x \leq 15, 10 < y \leq 20, 12 < x + y \leq 30$ である。この範囲で特に高周波軟磁気特性に優れかつ耐熱性に優れた合金が得られる。

本発明の合金はCo結晶粒を主体とする組織を有し、このほかにB化合物が形成している。この結晶粒は500Å以下（平均粒径）の著しく微細なものであり、特に200Å以下の場合に優れた軟磁性を示す。

本発明の超微結晶合金が優れた軟磁性を示すのは以下の理由によるものと考えられる。すなわち、本発明においてMとBは熱処理により超微細で均一に分散した化合物を形成し、Co結晶粒の成長を抑える効果を有する。このため、結晶磁気異方性を見かけ上相殺し優れた軟磁気特性が得られると考えられる。

本発明において、超微結晶を組織の少なくとも50%とするのは、これ未満では優れた軟磁気特性が得られないからである。

本発明合金は通常非晶質合金を作製後これを熱処理し、結晶化することにより製造することができる。熱処理条件により一部非晶質相が残存している場合もあるが、この場合でも、また100%結晶の場合でも優れた軟磁気特性を示す。

本発明は、前記の組成に対して、

Fe、

Si, Ge, P, Ga, Al, Nからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素（本願明細書でXで示す）、

Cu, Ag, Au, 白金族元素, Ni, Sn, Be, Mg, Ca, Sr, Baからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素（本願明細書でTで示す）、を適宜含有することも許容する。

Feは、30at%以下の範囲で含有することができ、これにより透磁率の向上が見込まれる。

元素Xは、磁歪の調整、結晶磁気異方性の調整

化合物はM元素（Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mn）との化合物等であると考えられる。本発明の熱処理は通常450℃以上800℃以下であり、非常に高い温度で熱処理可能である。また、本発明合金は磁場中で熱処理し製造することも可能である。一定方向に磁場を印加した場合は、一軸の誘導磁気異方性を生じさせることができる。

また、回転磁場中熱処理を行うことにより更に軟磁気特性を改善することができる。結晶化熱処理後に磁場中熱処理することも可能である。また、ロール等の温度を上げ冷却条件をコントロールすることによりアモルファス状態を経ず直接本発明合金を製造することもできる。

【実施例】

以下本発明を実施例にしたがって説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

（実施例1）

原子%でNb7%、B22%、残部実質的にCoからなる組成の合金溶湯を単ロール法により急

に効果があり、10at%以下の範囲で含有することができる。これを超えると飽和磁束密度の低下、軟磁気特性の劣化、耐熱性の劣化が生ずる。

元素Tは、耐食性の改善、磁気特性の調整に効果を有する。T量aは10原子%以下が望ましく10原子%を超えると著しい飽和磁束密度の低下を招く。

もう1つの本発明は、前記組成の非晶質合金を製造する工程と、これを加熱し熱処理を行い結晶化させ、組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなる組織とする工程からなることを特徴とする前記超微結晶磁性合金の製造方法である。

非晶質合金は通常、単ロール法、双ロール法、回転液中紡糸法やアトマイズ法等の液体急冷法により製造する。この後不活性ガス、水素中あるいは真空中で熱処理し結晶化させ、組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなる組織として前記合金を製造する。結晶化の際B化合物が形成し組織の微細化がはかれる。形成するB

冷し、幅5mm厚さ12μmの非晶質合金薄帯を作製した。

熱処理前のX線回折のパターンを第1図に示す。

アモルファス合金特有のハローパターンを示した。この合金の結晶化温度は480℃であった。次にこの合金薄帯を外径19mm、内径15mmに巻回しトロイダル磁心を作製し、この磁心をArガス雰囲気中400℃から700℃の範囲で1時間熱処理し結晶化させた。

700℃で熱処理した場合のX線回折のパターンを第2図に示す。700℃で熱処理後の合金はX線回折および透過電子顕微鏡による組織観察の結果、組織のほとんどが平均粒径500Å以下のCoおよびB化合物からなる超微細結晶粒からなることが確認された。

第3図に1kHzにおける実効透磁率 μ_e の熱処理温度依存性、第4図に飽和磁歪 λ_s の熱処理温度依存性を示す。

これらの図より結晶化温度を超える高い熱処理温度においても軟磁気特性が得られその値はアモ

ルファス合金に匹敵することがわかる。また飽和磁歪はアモルファス状態の負の値から結晶化温度を越えると零を横切り700℃では約 $+1 \times 10^{-6}$ 程度の正の値を示す。結晶化した本系合金は低磁歪であることがわかる。

次に400℃で熱処理したアモルファス状態の合金からなる巻磁心と700℃で熱処理した結晶質の合金からなる巻磁心を120℃に1000時間保持し1kHzの実効透磁率 μ_e を測定した。アモルファス状態の合金は初期の値の80%まで値が減少したのに対して本発明合金は97%の値であり経時変化が小さいことが確認できた。

(実施例2)

第1表に示す組成の幅5mm厚さ18 μ mの非晶質合金薄帯を単ロール法により作製した。次にこの合金薄帯を外径19mm、内径15mmに巻回しトロイダル磁心を作製した。次にこの磁心をArガス雰囲気中で550℃～800℃の範囲で熱処理し結晶化させた。熱処理後の合金はX線回折および透過電子顕微鏡による組織観察の結果、

組織のほとんどが粒径500Å以下のC₀およびB化合物からなる超微結晶粒からなることが確認された。

また、熱処理後の合金磁心の $f=100\text{kHz}$ 、 $B_m=2\text{KG}$ における磁心損失 P_c と1kHzにおける実効透磁率 μ_{elk} を測定した。結果を第1表に示す。また、この合金磁心を600℃の炉中に入れ30min保持後室温まで冷却し磁心損失 P_c' を測定した。 P_c'/P_c を第1表に示す。また、熱処理を行なった合金薄帯を水道水に1週間漬けて耐食性を評価した。錆がほとんど認められない物は○、錆がわずかに認められるものは△、錆が認められる物は×で第1表に示す。また、120℃で24時間保持後の1kHzにおける実効透磁率 $\mu_{elk}(24)$ を測定した。 $\mu_{elk}(24)/\mu_{elk}$ を第1表に示す。

第1表より、本発明合金は透磁率が著しく高く、磁心損失が低く耐食性にも優れているためトランス材、チョーク材等各種磁心材に最適である。また、 P_c'/P_c が1に近く耐熱性に優れていること、 $\mu_{elk}(24)/\mu_{elk}$ が1に近く経時変化も小さく実

用的な合金であることが分かる。

第1表

	組成 (at%)	P_c (mW/cc)	μ_{elk}	耐食 性	P_c'/P_c	$\mu_{elk}(24)/\mu_{elk}$
本 発 明 例	1 Cobal, Zr ₇ B ₁₂	520	9100	○	1.02	0.99
	2 Cobal, Hf ₇ B ₁₂	530	8800	○	1.03	0.98
	3 Cobal, Ta ₈ B ₁₀	460	9500	○	1.02	1.00
	4 Cobal, Nb ₈ B ₁₀	440	7200	○	1.01	1.01
	5 Cobal, Fe ₈ Rf ₈ Mn ₈ B ₁₂ Ge ₁₀	470	7900	○	0.99	0.97
	6 Cobal, Fe ₈ Ni ₂ Zr ₂ B ₁₂ Al ₂	480	7700	○	1.01	0.98
	7 Cobal, Ti ₁₂ B ₁₂ Ge ₁₀	510	8200	○	1.04	1.00
	8 Cobal, Zr ₁₂ B ₁₂ P ₁₀ Cu ₁	520	8500	○	1.02	0.99
	9 Cobal, Hf ₁₂ B ₁₂ Si ₁₂ Ru ₁	440	8200	○	1.03	0.98
	10 Cobal, Fe ₈ Nb ₈ B ₁₂ Ge ₁₂ Ni ₂	480	7200	○	0.99	0.99
	11 Cobal, Zr ₂ B ₁₂ Ge ₁₀ Rh ₂	460	6800	○	1.01	0.97
従 来 例	Cobal, Fe ₄ 75I5B10 アモルファス	—	8500	○	36.8	0.62
	FeBal, Al ₁₂ Si ₁₂	—	10000	△	1.11	1.00
	FeBal, Si ₁₂	—	2800	×	1.21	0.99

○ 良好

△ 普通

× 悪い

(実施例3)

原子%でNb7%、Ta2%、Fe5%、B23%、残部実質的にCoからなる組成の合金溶湯を減圧したヘリウムガス雰囲気中で単ロール法にり急冷し、厚さ6 μ mの非晶質合金薄帯を作製した。次にこの合金薄帯表面に電気泳動法によりMgO粉末を約0.5 μ mつけた後、外径15mm、内径13mmに巻回しトロイダル磁心とした。次にこの磁心をアルゴンガス雰囲気中で薄帯幅方向に磁場を印加しながら磁場中熱処理を行った。保持温度は700℃、磁場は4000Oe冷却は約5℃/minで行った。熱処理後の合金は結晶化しており、粒径500Å以下の超微細な結晶粒組織を有していた。

第5図に熱処理後の本発明磁心の磁心損失の周波数特性を示す。比較のためフェライト磁心の磁心損失を示す。

本発明合金は低損失であり、高周波トランス等に有望であることがわかる。

(実施例4)

下の微細な結晶粒組織であった。

本発明合金はFe-Si-Al合金と同等以上の高飽和磁束密度と $\mu_e 1M$ を示すため磁気ヘッド合金等に最適である。

原子%でNb7.2%、B18.8%、残部Coからなる組成の厚さ3 μ mの非晶質合金膜をRFスパッタ装置によりホトセラム基板上に作製した。得られた膜のX線回折を行ったところ、非晶質合金に特有なハローパターンを示した。次に、この非晶質合金膜を窒素ガス雰囲気中において、850℃で1時間保持後室温まで冷却し、X線回折を行った。Co結晶ピークと僅かながらNbBの化合物相が認められた。透過電子顕微鏡による組織観察の結果、組織のほとんどが粒径500Å以下の超微細な結晶粒からなることが確認された。

次にこの膜の1MHzにおける実効透磁率 $\mu_e 1M$ をLCRメータにより測定した。 $\mu_e 1M=2200$ が得られた。

(実施例5)

第2表に示す組成の合金膜を実施例4と同様にホトセラム基板上に作製し、振動型磁力計によりB₁₀、LCRメータにより1MHzの実効透磁率 $\mu_e 1M$ を測定した。得られた結果を第1表に示す。なお熱処理後の合金はどれも粒径500Å以

第2表

No	組成 (at%)	$\mu_e 1M$	形成相
1	Cobal. ₁ Zr _{0.2} B _{11.8}	2900	Co+Zr-B化合物
2	Cobal. ₁ Hf _{0.2} B _{11.8}	2700	Co+Hf-B化合物
3	Cobal. ₁ Ta _{0.2} B _{11.8}	2500	Co+Ta-B化合物
4	Cobal. ₁ Nb _{0.2} B _{11.8}	1800	Co+Nb-B化合物
5	Cobal. ₁ Cr _{1.2} B _{13.2} Si _{0.8}	1100	Co+Cr-B化合物
6	Cobal. ₁ W _{0.2} B _{11.8} Ge _{0.2}	1300	Co+W-B化合物
7	Cobal. ₁ Hf _{0.2} B _{11.8} Ge _{0.2}	1700	Co+Hf-B化合物
8	Cobal. ₁ Zr _{0.2} B _{11.8} Al _{1.8}	1800	Co+Zr-B化合物
9	Cobal. ₁ Nb _{0.2} B _{11.8} Ni _{0.2}	1100	Co+Nb-B化合物
10	Cobal. ₁ Mo _{1.2} B _{13.2} Al _{1.8} Au _{0.2} Mo _{0.2}	1200	Co+Mo-B化合物
11	Cobal. ₁ Ti _{1.2} B _{13.2} Ge _{0.2} Ag _{0.2}	1100	Co+Ti-B化合物
12	Cobal. ₁ Zr _{1.2} B _{17.2} P _{1.2} Cu _{0.8}	1000	Co+Zr-B化合物
13	Cobal. ₁ Hf _{0.2} B _{11.8} Si _{1.2} Ru _{0.2}	1800	Co+Hf-B化合物
14	Cobal. ₁ Nb _{0.2} B _{11.8} Ge _{0.2} Ni _{0.2}	1000	Co+Nb-B化合物
15	Cobal. ₁ Ti _{1.2} B _{13.2} Sn _{1.2} Mo _{0.2}	1100	Co+Ti-B化合物
16	Cobal. ₁ Zr _{1.2} B _{13.2} Be _{1.2} Rh _{0.2}	1800	Co+Zr-B化合物
従来材	Febal. ₁ Al _{1.2} Si _{1.2}	1500	bccFe
	Febal. ₁ Si _{12.5}	400	bccFe
	Cobal. ₁ Nb _{13.0} Zr _{3.0} アモルファス	3500	アモルファス

第 3 表

(実施例6)

第3表に示す組成の幅5mm厚さ15 μ mの非晶質合金薄帯を単ロール法により作製した。次にこの合金薄帯を外径19mm、内径15mmに巻回シトロイダル磁心を作製した。次に磁心をArガス雰囲気中で550℃～700℃の範囲で熱処理し結晶化させた。熱処理後の結晶粒径500Å以下のCoを主体とする結晶およびB化合物からなる超微細結晶粒からなることが確認された。

No	組 成 (at%)	μeIM	形成相
18	Cobal. Zr _{1.0} B _{1.0}	3300	Co+Zr-B化合物
19	Cobal. Hf _{1.0} B _{1.0}	3600	Co+Hf-B化合物
20	Cobal. Ta _{1.0} B _{1.0}	3200	Co+Ta-B化合物
21	Cobal. Nb _{1.0} B _{1.0}	2600	Co+Nb-B化合物
22	Cobal. Hf _{1.0} Mn _{0.5} B _{1.0} Ge _{0.5}	2800	Co+Hf-B化合物
23	Cobal. Zr _{1.0} B _{1.0} Al _{1.0}	2300	Co+Zr-B化合物
24	Cobal. Ti _{1.0} B _{1.0} Ge _{0.5}	2300	Co+Ti-B化合物
25	Cobal. Zr _{1.0} B _{1.0} P _{0.5} Cu _{0.5}	2400	Co+Zr-B化合物
26	Cobal. Hf _{1.0} B _{1.0} Si _{1.0} Ru _{1.0} Co _{1.0}	2500	Co+Hf-B化合物
27	Cobal. Nb _{1.0} B _{1.0} Ge _{0.5} Ni _{0.5}	2800	Co+Nb-B化合物
28	Cobal. Zr _{1.0} B _{1.0} Be _{0.5} Rh _{0.5}	2300	Co+Zr-B化合物
従 来 材	Cobal. Nb _{1.0} Zr _{0.5} (74977A)	2300	74977A
	Febal. Al _{1.0} Si _{1.0}	1500	bccFe
	Febal. Si _{1.0}	400	bccFe

(実施例7)

第4表に示す組成の合金膜を実施例1と同様にホトセラム基板上に作製し熱処理を行い結晶化させ、 $\mu eIM0$ を測定した。次にこの合金を600℃の炉中にいれ、30min保持後室温まで冷却し $\mu eIM'$ を測定した。 $\mu eIM' / \mu eIM0$ を第3表に示す。

本発明合金膜の $\mu eIM' / \mu eIM0$ は1に近い値であり高温でも磁気特性の劣化が小さく耐熱性が良好であるが、従来のCo-Fe-B系合金やアモルファス合金は1よりかなり小さい値で磁気特性が劣化している。このように本発明合金は信頼性の高い磁気ヘッドを製造できる。

第 4 表

No	組 成 (at%)	$\frac{\mu eIM'}{\mu eIM0}$	形成相
29	Cobal. Fe _{1.0} Zr _{0.5} B _{1.0}	0.96	Co+Zr-B化合物
30	Cobal. Hf _{1.0} B _{1.0}	0.95	Co+Hf-B化合物
31	Cobal. Fe _{1.0} Ta _{0.5} B _{1.0}	0.94	Co+Ta-B化合物
32	Cobal. Nb _{1.0} B _{1.0}	0.92	Co+Nb-B化合物
33	Cobal. Cr _{1.0} B _{1.0} Si _{0.5}	0.90	Co+Cr-B化合物
34	Cobal. W _{1.0} B _{1.0} Ge _{0.5}	0.91	Co+W-B化合物
35	Cobal. Mn _{1.0} B _{1.0} Ge _{0.5}	0.92	Co+Mn-B化合物
36	Cobal. Hf _{1.0} B _{1.0} Si _{0.5}	0.91	Co+Hf-B化合物
37	Cobal. Zr _{1.0} B _{1.0} Al _{1.0}	0.87	Co+Zr-B化合物
38	Cobal. Nb _{1.0} B _{1.0} Ni _{0.5}	0.88	Co+Nb-B化合物
39	Cobal. Mo _{1.0} B _{1.0} Al _{1.0} Au _{0.5}	0.88	Co+Mo-B化合物
40	Cobal. Fe _{1.0} Ti _{0.5} B _{1.0} Ge _{0.5} Ag _{0.5}	0.91	Co+Ti-B化合物
41	Cobal. Zr _{1.0} B _{1.0} P _{0.5} Cu _{0.5}	0.90	Co+Zr-B化合物
42	Cobal. Hf _{1.0} B _{1.0} Si _{1.0} Ru _{1.0}	0.88	Co+Hf-B化合物
43	Cobal. Fe _{1.0} Ta _{0.5} B _{1.0} Ni _{0.5}	0.90	Co+Ta-B化合物
44	Cobal. Fe _{1.0} Ti _{0.5} B _{1.0} Ge _{0.5} Ni _{0.5}	0.87	Co+Nb-B化合物
45	Cobal. Fe _{1.0} Ti _{0.5} B _{1.0} Pt _{0.5} Sn _{0.5} Mo _{0.5}	0.89	Co+Ti-B化合物
46	Cobal. Zr _{1.0} B _{1.0} Be _{0.5} Rh _{0.5}	0.90	Co+Zr-B化合物
従 来 例	Cobal. Fe _{0.8} Si _{1.2}	0.12	fccFe
	Cobal. Nb _{1.0} Zr _{0.5}	0.12	74977A

〔発明の効果〕

本発明によれば、高透磁率、低損失で、耐食性に優れかつ耐熱性、経時安定性に優れた超微細結晶合金およびその製造方法を提供できるためその効果は著しいものがある。

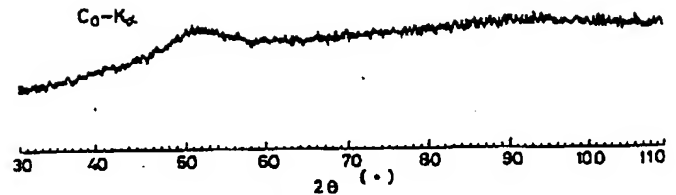
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明合金の熱処理前のX線回折パターンを示した図、第2図は700℃で熱処理した場合の本発明合金のX線回折パターンを示した図、第3図は実効透磁率と熱処理温度の関係を示した図、第4図は熱処理温度と飽和磁歪の関係を示した図、第5図は本発明合金による磁心の磁心損失を示した図である。

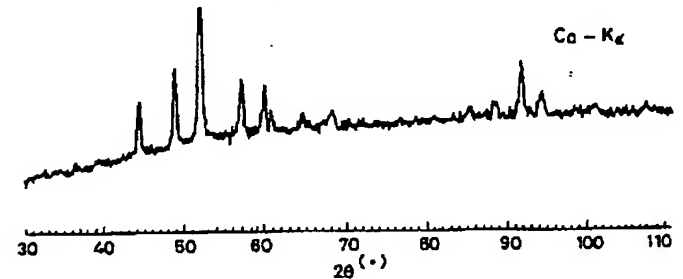
出願人 日立金属株式会社



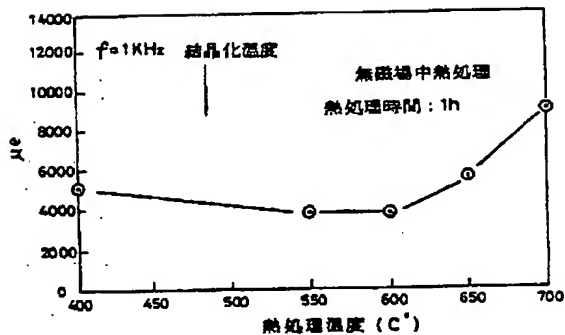
第1図



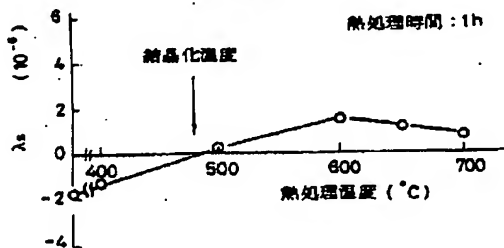
第2図



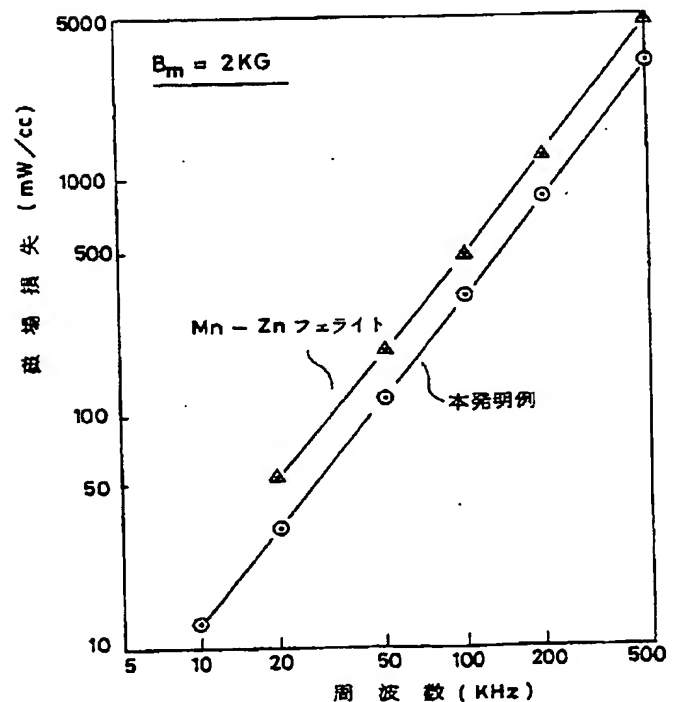
第3図



第4図



第5図



第1頁の続き

⑥Int. Cl.⁸

H 01 F 1/14
1/153

識別記号

庁内整理番号

⑦発明者 西山 俊一 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料
研究所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第4区分
 【発行日】平成11年(1999)1月19日

【公開番号】特開平4-143239
 【公開日】平成4年(1992)5月18日
 【年通号数】公開特許公報4-1433
 【出願番号】特願平2-266984
 【国際特許分類第6版】

C22C 19/07
 H01F 1/153

【F I】

C22C 19/07 E
 H01F 1/14 C

手続補正書(自発)

平成 9年 5月 22日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成 2年 特許願 第266984号

2. 発明の名称

超微結晶磁性合金およびその製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

電話 東京 3284-4642

名 称 (508) 日立金属株式会社

代表者 技 監 佐

4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の項

5. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙のように訂正する。

(2) 明細書第10頁第7行に「この範囲で特に高周波軟磁気特性に優れ」とあるのを下記のように訂正する。

「この範囲で特に従来の金属系軟磁気材料よりも電気抵抗が高く、
 高周波軟磁気特性に優れ」

(3) 明細書第20頁第19行に「得られた結果を第1表に示す。」とあるのを「得られた結果を第2表に示す。」と訂正する。

(4) 明細書第25頁第3行～第9行に

「結晶化させ、 μ_{e1M0} を測定した。次にこの合金を600℃の炉中にいれ、30min保持後室温まで冷却し $\mu_{e1M'}$ を測定した。 $\mu_{e1M'}$

μ_{e1M0} を第3表に示す。

本発明合金の $\mu_{e1M'}/\mu_{e1M0}$ は1に近い値であり高温でも」とあるのを下記のように訂正する。

「結晶化させ、1MHzでの実効透磁率 $\mu_{e1M'}$ を測定した。次にこの合金を600℃の炉中にいれ、30min保持後室温まで冷却し1MHzでの実効透磁率 $\mu_{e1M'}$ を測定した。 $\mu_{e1M'}/\mu_{e1M'}$ を第3表に示す。

本発明合金の $\mu_{e1M'}/\mu_{e1M'}$ は1に近い値であり高温でも」

(5) 明細書第22頁の第2表を別紙の通り補正する。

別紙

特許請求の範囲

(1) 組成式:

$Co_{100-x-y-z-a}M_xB_y$ (原子%) で表され、ここでMはTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $2 \leq x \leq 15$, $10 < y \leq 25$, $12 < x+y \leq 35$ の関係の組成を有する合金であって、かつ組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなることを特徴とする超微結晶磁性合金。

(2) 組成式:

$Co_{100-b-1-y}Fe_xM_xB_y$ (原子%) で表され、ここでMはTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $b \leq 30$, $2 \leq x \leq 15$, $10 < y \leq 25$, $12 < x+y \leq 35$ の関係の組成を有する合金であって、かつ組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなることを特徴とする超微結晶磁性合金。

(3) 組成式:

$Co_{100-x-y-z-a}M_xB_yX_z$ (原子%) で表され、ここでMはTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素、XはSi, Ge, P, Ga, Al, Nからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $2 \leq x \leq 15$, $10 < y \leq 25$, $0 < z \leq 10$, $12 < x+y+z \leq 35$ の関係の組成を有する合金であって、かつ組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなることを特徴とする超微結晶磁性合金。

(4) 組成式:

$Co_{100-x-y-z-a}M_xB_yX_zT_a$ (原子%) で表され、ここでMはTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素、XはSi, Ge, P, Ga, Al, Nからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、TはCu, Ag, Au, 白金族元素, Ni,

Sn, Be, Mg, Ca, Sr, Baからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $2 \leq x \leq 15$, $10 < y \leq 25$, $0 < z \leq 10$, $0 < a \leq 10$, $12 < x+y+z+a \leq 35$ の関係の組成を有する合金であって、かつ組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなることを特徴とする超微結晶磁性合金。

(5) 組成式:

$Co_{100-b-1-y-z-a}Fe_xM_xB_yX_zT_a$ (原子%) で表され、ここでMはTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素、XはSi, Ge, P, Ga, Al, Nからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq b \leq 30$, $2 \leq x \leq 15$, $10 < y \leq 25$, $0 < z \leq 10$, $12 < x+y+z \leq 35$ の関係の組成を有する合金であって、かつ組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなることを特徴とする超微結晶磁性合金。

(6) 組成式:

$Co_{100-x-y-z-a-b}Fe_xM_xB_yX_zT_a$ (原子%) で表され、ここでMはTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素、XはSi, Ge, P, Ga, Al, Nからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、TはCu, Ag, Au, 白金族元素, Ni, Sn, Be, Mg, Ca, Sr, Baからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq b \leq 30$, $2 \leq x \leq 15$, $10 < y \leq 25$, $0 < z \leq 10$, $0 < a \leq 10$, $12 < x+y+z+a \leq 35$ の関係の組成を有する合金であって、かつ組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなることを特徴とする超微結晶磁性合金。

(7) 組成式:

$Co_{100-x-y-z-a-b}M_xB_yX_zT_a$ (原子%) で表され、ここでMはTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素、XはSi, Ge, P, Ga, Al, Nからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、TはCu, Ag, Au, 白金族元素, Ni,

Sn, Be, Mg, Ca, Sr, Baからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $2 \leq x \leq 15$, $10 < y \leq 25$, $0 < z \leq 10$, $0 < a \leq 10$, $12 < x+y+z+a \leq 35$ の関係の組成を有する合金であって、かつ組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなることを特徴とする超微結晶磁性合金。

(8) 組成式:

$Co_{100-x-y-z-a-b}Fe_xM_xB_yX_zT_a$ (原子%) で表され、ここでMはTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素、XはSi, Ge, P, Ga, Al, Nからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、TはCu, Ag, Au, 白金族元素, Ni, Sn, Be, Mg, Ca, Sr, Baからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq b \leq 30$, $2 \leq x \leq 15$, $10 < y \leq 25$, $0 < z \leq 10$, $0 < a \leq 10$, $12 < x+y+z+a \leq 35$ の関係の組成を有する合金であって、かつ組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなることを特徴とする超微結晶磁性合金。

(9) 組織の境目が非晶質であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の超微結晶磁性合金。

(10) 実質的に結晶相だけからなることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の超微結晶磁性合金。

(11) 粒径200Å以下の結晶粒からなることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の超微結晶磁性合金。

(12) 請求項1乃至8のいずれかに記載の合金組成を有する非晶質合金を製造する工程、およびこの非晶質合金を組織の少なくとも50%が粒径500Å以下の結晶粒からなる組織とする結晶化熱処理を行う工程とからなることを特徴とする超微結晶磁性合金の製造方法。

(13) 非晶質合金を製造する工程が溶ロラ法、回転溶融法、アトマイズ法等の液体急冷法であることを特徴とする請求項12に記載の超微結晶磁性合金の製造方法。

(14) 熱処理を途中でやめることを特徴とする請求項1または13に記載の超微結晶磁性合金の製造方法。

別紙

第 2 表

No	組 成 (at%)	μ eV	形成相
1	$\text{Co}_{21}\text{Zr}_{13}\text{B}_{14}$	2900	Co+Zr-B 化合物
2	$\text{Co}_{21}\text{Hf}_{13}\text{B}_{14}$	2700	Co+Hf-B 化合物
3	$\text{Co}_{21}\text{Ta}_{13}\text{B}_{14}$	2500	Co+Ta-B 化合物
4	$\text{Co}_{21}\text{Nb}_{13}\text{B}_{14}$	1800	Co+Nb-B 化合物
5	$\text{Co}_{21}\text{Cr}_{13}\text{B}_{14}\text{Si}_{12}$	1100	Co+Cr-B 化合物
6	$\text{Co}_{21}\text{W}_{13}\text{B}_{14}\text{Ge}_{12}$	1300	Co+W-B 化合物
7	$\text{Co}_{21}\text{Hf}_{13}\text{B}_{14}\text{Co}_{12}$	1700	Co+Hf-B 化合物
8	$\text{Co}_{21}\text{Zr}_{13}\text{B}_{14}\text{Al}_{12}$	1800	Co+Zr-B 化合物
9	$\text{Co}_{21}\text{Nb}_{13}\text{B}_{14}\text{Ni}_{12}$	1100	Co+Nb-B 化合物
10	$\text{Co}_{21}\text{Mo}_{13}\text{B}_{14}\text{Al}_{12}\text{Au}_{12}\text{V}_{12}$	1200	Co+Mo-B 化合物
11	$\text{Co}_{21}\text{Ti}_{13}\text{B}_{14}\text{Ga}_{12}\text{Ag}_{12}$	1100	Co+Ti-B 化合物
12	$\text{Co}_{21}\text{Zr}_{13}\text{B}_{14}\text{P}_{12}\text{Cu}_{12}$	1000	Co+Zr-B 化合物
13	$\text{Co}_{21}\text{Hf}_{13}\text{B}_{14}\text{Si}_{12}\text{Ru}_{12}$	1800	Co+Hf-B 化合物
14	$\text{Co}_{21}\text{Nb}_{13}\text{B}_{14}\text{Co}_{12}\text{Ni}_{12}$	1000	Co+Nb-B 化合物
15	$\text{Co}_{21}\text{Ti}_{13}\text{B}_{14}\text{Sn}_{12}\text{Fe}_{12}$	1100	Co+Ti-B 化合物
16	$\text{Co}_{21}\text{Zr}_{13}\text{B}_{14}\text{Ba}_{12}\text{Nb}_{12}$	1800	Co+Zr-B 化合物
17	$\text{Co}_{21}\text{Fe}_{13}\text{Nb}_{13}\text{B}_{14}\text{Al}_{12}\text{Cr}_{12}$	1000	Co+Nb-B 化合物
18	$\text{Fe}_{21}\text{Al}_{13}\text{Si}_{14}$	1500	bccFe
19	$\text{Fe}_{21}\text{Si}_{14}$	400	bccFe
20	$\text{Co}_{21}\text{Nb}_{13}\text{Zr}_{13}$ アモルファス	3500	アモルファス

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.